

(10)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 513 627 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 92107551.1

(51) Int. Cl.⁵: **C11B 9/00, A23L 1/226, C07D 309/30**

(22) Anmeldetag: 05.05.92

(30) Priorität: 15.05.91 CH 1450/91
18.03.92 CH 876/92

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.11.92 Patentblatt 92/47

(64) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE ES FR GB IT LI NL

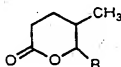
(71) Anmelder: GIVAUDAN-ROURE
(INTERNATIONAL) S.A.
5, chemin de la Parfumerie
CH-1214 Vernier, Genève(CH)

(72) Erfinder: Kaiser, Roman
6 Weldstrasse
CH-8610 Uster(CH)

(74) Vertreter: Urech, Peter, Dr. et al
Grenzacherstrasse 124 Postfach 3255
CH-4002 Basel(CH)

(84) Tetrahydro- α -pyranderivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und diese enthaltende Riech- und/oder Geschmacksstoffkompositionen.

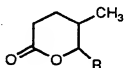
(87) Die Erfindung betrifft Riechstoff- und/oder Geschmacksstoffkompositionen, die durch einen Gehalt an einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel



, worin R C₃₋₉-Alkyl bedeutet, gekennzeichnet sind, das neu 5-Methyl-6-pentyl-tetrahydro- α -pyron (Verbindung der Formel I, in der R Pentyl bedeutet) in Form seines cis-Isomeren, seines trans-Isomeren oder seiner cis-/trans-Isomerengemische, ein Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindung durch eine Bayer-Villiger-Oxidation des 3-Methyl-2-pentyl-cyclopentan-1-ons sowie die Verwendung der Verbindungen der Formel I als Riech- und/oder Geschmacksstoffe. Als Anwendungsgebiete dieser Verbindungen kommen beispielsweise Parfüm- bzw. Aroma-Kompositionen, Nahrungsmittel, Genussmittel und Getränke in Frage.

EP 0 513 627 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Riech- und/oder Geschmacksstoffkompositionen, die durch einen Gehalt an Tetrahydro- α -pyronderivaten der allgemeinen Formel



worin R C₃-₈-Alkyl bedeutet, gekennzeichnet sind.

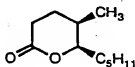
Aus dieser Gruppe von Verbindungen ist das 5-Methyl-6-pentyltetrahydro- α -pyran(2H)-2-on (4-Methyl-5-decanolid bzw. 5-Methyl-6-pentyltetrahydro- α -pyron) eine neue Verbindung. Die restlichen Verbindungen der Formel I sind zwar zum Teil bekannt, jedoch sind ihre organoleptischen Eigenschaften noch nie beschrieben worden.

Somit betrifft die Erfindung das neue 5-Methyl-6-pentyltetrahydro- α -pyron (4-Methyl-5-decanolid), dessen Herstellung, Riechstoff- und Geschmacksstoffkompositionen, die solche Verbindungen als organoleptische Wirkstoffe enthalten, sowie die Verwendung der Verbindungen I als Riech- und/oder Geschmacksstoffe.

In der obigen Formel I kann die C₃-₈-Alkylgruppe (R) geradkettig oder verzweigt sein. Darüber hinaus können die Verbindungen der Formel I u.a. angesichts des Methylrestes in der 5-Stellung des Tetrahydro- α -pyronrings als Stereoisomere vorliegen. Die Formel I soll u.a. diese stereoisomeren Formen und deren Gemische umfassen.

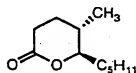
Es hat sich herausgestellt, dass das eine Stereoisomere (das cis- oder trans-Isomere) eines stereoisomeren Paares der Formel I, verglichen mit dem andern Stereoisomeren, unterschiedliche organoleptische Eigenschaften besitzt.

Aufgrund ihrer besonderen organoleptischen Eigenschaften stellt das oben erwähnte 5-Methyl-6-pentyltetrahydro- α -pyron (4-Methyl-5-decanolid), und zwar sowohl das cis-Isomere der Formel



l'a

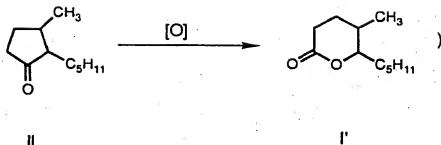
als auch das trans-Isomere der Formel



l'b

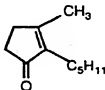
eine bevorzugte Verbindung der Formel I dar. Das cis-Isomere l'a besitzt einen sehr angenehmen und überraschend raumfüllenden Geruch, der einerseits an bestimmte Aspekte der Blütendüfte der Tuberose (*Polianthes tuberosa*) und *Gardenia*-Arten, andererseits an Caramel, Kondensmilch und Kokos, insbesondere Kokosmilch, erinnert. Das trans-Isomere zeigt ähnliche olfaktorische Charakteristiken.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemässen 5-Methyl-6-pentyltetrahydro- α -pyrons (4-Methyl-5-decanolids) ist dadurch gekennzeichnet, dass man 3-Methyl-2-pentylcyclopentan-1-on einer Bayer-Villiger-Oxidation unterwirft (gemäss der Gleichung



Als Oxidationsmittel verwendet man eine Persäure, beispielsweise Peressigsäure, Trifluorperessigsäure, Perbenzoesäure oder Monoperphthalsäure, von denen Peressigsäure das bevorzugte Oxidationsmittel darstellt. Die Umsetzung erfolgt zweckmässigerweise in einem inerten organischen Verdünnungsmittel, wie Methylenchlorid, Dichloräthan, Toluol, Xylol, etc. bei Temperaturen zwischen -30 °C und +50 °C, vorzugsweise im Temperaturbereich von 20 °C bis 35 °C.

Als Ausgangsmaterial kann man reines cis- oder trans-3-Methyl-2-pentylcyclopentan-1-on verwenden, was vorwiegend zum cis- bzw. trans-5-Methyl-6-pentyl-tetrahydro- α -pyron (4-Methyl-5-decanolid) führt. Zweckmässigerweise geht man jedoch von einem cis-/trans-Gemisch des 2-Pentyl-3-methylcyclopentan-1-on aus, da ein solches cis-/trans-Gemisch geeigneterweise durch auf an sich bekannte Weise durchführbare Hydrierung des als Parfümerieprodukt bekannten 3-Methyl-2-pentyl-2-cyclopenten-1-ons (Dihydrojasmon) der Formel



erhältlich ist. Je nach Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Katalysator usw.) bildet sich aus dem durch die Hydrierung primär erhaltenen cis-2-Pentyl-3-methyl-cyclopentan-1-on mehr oder weniger die entsprechende trans-Verbindung.

Im Falle des Anfallens eines cis-/trans-Gemisches des 5-Methyl-6-pentyltetrahydro- α -pyrons (Verbindung der Formel I) kann dieses nach an sich bekannten Methoden in die reinen cis- und trans-Isomeren aufgetrennt werden, beispielsweise durch chromatographische oder destillative Verfahren.

Die Ausbeuten an olfaktorisch gutem Material sind für beide Reaktionsschritte Hydrierung und Oxidation hoch, normalerweise über 75%.

Die erfindungsgemässe Verbindung I' [das cis-Isomere I'a, das trans-Isomere I'b sowie deren Gemische (cis-/trans-)] und die restlichen Verbindungen der Formel I zeichnen sich im allgemeinen durch Duftnoten aus, die einerseits an bestimmte Aspekte der Blütendüfte der Tuberose und Gardenia-Arten, Kondensmilch, Caramel und Kokos, andererseits an solche tropischer Früchte erinnern.

Aufgrund ihrer oben erwähnten wertvollen olfaktorischen Eigenschaften eignen sich die Verbindungen I als Riech- und/oder Geschmacksstoffe, und zwar insbesondere in Kombination mit der heutzutage zur Verfügung stehenden umfangreichen Palette von natürlichen und synthetischen Riechstoffe bzw. Geschmacksstoffe zur Kreation von Parfüm- bzw. Aroma-Kompositionen, welche ihre Anwendung in allen üblichen Applikations-Segmenten finden können. Beispiele der zahlreichen bekannten Riechstoffmischungen natürlichen oder synthetischen Ursprungs, wobei die Palette der natürlichen Rohstoffe sowohl leicht- als auch mittel- und schwerflüchtige Komponenten, und diejenige der Synthetika Vertreter aus etlichen Stoffklassen umfassen kann, sind:

- Naturprodukte, wie Baummooos-Absolute, Basilikumöl, Agrumenöle (wie Bergamotteöl, Mandarinenöl, usw.), Mastix-Absolute, Myrtenöl, Palmarosaöl, Patchouliöl, Petitgrainöl, Wermutöl, Lavendelöl, Rosenöl, Jasminöl, Ylang-Ylangöl, Sandelholzöl,
- Alkohole, wie Farnesol, Geraniol, Linalool, Nerol, Phenyläthylalkohol, Rhodinol, Zimtalkohol, cis-3-Flexenol, Menthol, α -Terpineol,
- Aldehyde, wie Citral, α -Hexylzimtaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial® (p-tert-Butyl- α -methyl-dihydrozimtaldehyd), Methylnonylacetaldehyd, Phenylacetaldehyd, Anisaldehyd, Vanillin,

- Ketone, wie Allyljonon, α -Jonon, β -Jonon, Isoraldein (Isomethyl- α -jonon), Verbenone, Nootkaton, Geranylacetone,
- Ester, wie Allyl-phenoxyacetat, Benzyl-salicylat, Cinnamylpropionat, Citronellyl-acetat, Decylacetat, Dimethylbenzylcarbonyl-acetat, Äthyl-acetoacetat, Äthyl-acetylacetat, cis-3-Hexenyl-isobutyrat, Linalylacetat, Methyl-dihydrojasmonat, Styrallylacetat, Vetivylacetat, Benzylacetat, cis-3-Hexenylsalicylat, Geranylacetat, usw.
- Lactone, wie γ -Undecalacton, δ -Decalacton, Pentadecan-15-olid,
- verschiedene, in der Parfümerie oft benützte Komponenten, wie Indol, p-Menthan-8-thiol-3-on, Methyl-eugenol, Eugenol, Anethol.

Die unter Verwendung von Verbindungen I hergestellten Riechstoffkompositionen, insbesondere solcher blumiger, blumig-würziger, blumig-fruchtiger und blumig-orientalischer Richtung, bestechen besonders durch ihre Originalität.

Bei ihrer Verwendung als Riechstoffe lassen sich die Verbindungen der Formel I (bzw. deren Gemische) in weiten Grenzen einsetzen, die beispielsweise von ca. 0,1 (Detergentien) bis ca. 30 Gewichtsprozent (alkoholische Lösungen) in Kompositionen reichen können, ohne dass diese Werte jedoch Grenzwerte darstellen sollen, da der erfahrene Parfümeur auch mit noch geringeren Konzentrationen Effekte erzielen oder aber mit noch höheren Dosierungen neuartige Komplexe aufbauen kann. Die bevorzugten Konzentrationen bewegen sich zwischen ca. 0,5 und ca. 10 Gewichtsprozent. Die mit den Verbindungen I hergestellten Kompositionen lassen sich für alle Arten von parfümieren Verbrauchsgütern einsetzen (Eaux de Cologne, Eaux de Toilette, Extraits, Lotionen, Crèmes, Shampoos, Seifen, Salben, Puder, Zahnpasten, Mundwässer, Desodorantien, Detergentien, Gewebeveredler, Tabak, usw.).

Die Verbindungen I können demgemäss bei der Herstellung von Kompositionen und - wie obige Zusammenstellung zeigt - unter Verwendung einer breiten Palette bekannter Riechstoffe bzw. Riechstoffgemische verwendet werden. Bei der Herstellung solcher Kompositionen können die oben aufgeführten bekannten Riechstoffe bzw. Riechstoffgemische nach (dem Parfümeur) bekannter Art und Weise verwendet werden, wie dies z.B. aus W.A. Poucher, *Perfumes, Cosmetics and Soaps* 2, 7. Auflage, Chapman and Hall, London, 1974 hervorgeht.

Als Geschmackstoffe können die Verbindungen I beispielsweise zur Erzeugung bzw. Verbesserung, Verstärkung, Steigerung oder Modifizierung von Fruchtaromen, z.B. Mango, Passionsfrucht, Pfirsich, Kokos verwendet werden. Als Anwendungsgebiete dieser Aromen kommen beispielsweise Nahrungsmittel (Joghurt, Süsswaren, Desserts, insbesondere Desserts auf Caramelbasis; usw.), Genussmittel (Tee, Kaffee, Tabak, usw.) und Getränke (Limonade usw.) in Frage.

Die ausgeprägten geschmacklichen Qualitäten der Verbindungen I ermöglichen die Verwendung als Geschmackstoffe in geringen Konzentrationen. Eine geeignete Dosierung umfasst den Bereich von 0,01 bis 100 ppm, vorzugsweise von 0,1 bis 10 ppm im Fertigprodukt, d.h. dem aromatisierten Nahrungsmittel, Genussmittel oder Getränk.

Die Verbindungen können auf übliche Weise mit den für Geschmackstoffkompositionen verwendeten Bestandteilen vermischt bzw. solchen Aromen zugesetzt werden. Unter den erfindungsgemäss verwendeten Aromen werden Geschmackstoffkompositionen verstanden, die sich auf an sich bekannte Art verdünnen bzw. in essbaren Materialien verteilen lassen. Sie enthalten beispielsweise etwa 0,01-30, insbesondere 0,1 - 10 Gew.% Geschmackstoff(e) der Formel I. Sie können nach an sich bekannten Methoden in die üblichen Gebrauchsformen, wie Lösungen, Pasten oder Pulver übergeführt werden. Die Produkte können sprühe-trocknet, vakuumgetrocknet oder lyophilisiert werden.

Die bei der Herstellung solcher Aromen zweckmässigerweise verwendeten bekannten Aromastoffe sind entweder in der obigen Zusammenstellung bereits enthalten oder können leicht der Literatur entnommen werden, wie z.B. J. Merory, *Food Flavorings, Composition, Manufacture and Use*, Second Edition, The Avi Publishing Company, Inc., Westport, Conn. 1968, oder G. Fenaroli, *Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients*, Second Edition, Volume 2, CRC-Press, Inc. Cleveland, Ohio, 1975.

Für die Herstellung solcher üblicher Gebrauchsformen kommen beispielsweise folgende Trägermaterialien, Verdickungsmittel, Geschmackstoffverbesserer, Gewürze und Hilfsingredientien, usw. in Frage:

Gummi arabicum, Tragant, Salze oder Brauereihefe, Alginat, Carrageen oder ähnliche Absorbentien; Maltol, Gewürzoleoresine, Raucharomen; Gewürznelken, Diacetyl, Natriumcitrat; Mononatriumglutamat, Dinatriuminosin-5'-monophosphat (IMP), Dinatriumguanosin-5-phosphat (GMP); oder spezielle Aromastoffe, Wasser, Äthanol, Propylenlykol, Glycerin, usw.

Dank ihrer hochstehenden olfaktorischen Eigenschaften werden die Verbindungen der Formel I bevorzugt in der Luxusparfümerie und in Kompositionen für Kosmetika zum Einsatz kommen.

Die nachstehenden Beispiele illustrieren die Erfindung.

I. Herstellung der Verbindungen der Formel I', I'a und I'b

Beispiel 1

5 78,0 g (0,47 Mol) kommerziell erhältliches 3-Methyl-2-pentyl-2-cyclopenten-1-on (Dihydrojasmon) werden in 90 ml reinem Äthanol gelöst, mit 0,50 g Palladium 10% auf Aktivkohle versetzt und anschliessend unter intensivem Rühren bei Normaldruck und Raumtemperatur bis zur Sättigung hydriert (verbraucher Wasserstoff: 12,0 l in 2 Stunden). Die Reaktionslösung wird durch Filtration vom Katalysator befreit und anschliessend unter vermindertem Druck eingeeengt. Die Destillation des Rohproduktes (76,0 g) über eine
 10 Destillationskolonne ergibt 68,0 g Material vom $K_{p,12}$ 67-68 °C, welches bei einer Ausbeute von über 98% cis-3-Methyl-2-pentyl-cyclopentan-1-on (IIa) und trans-3-Methyl-2-pentyl-cyclopentan-1-on (IIb) im Verhältnis von 3:2 enthält.

42,6 g (0,25 Mol) des obigen Gemisches von IIa und IIb werden in 200 ml Methylenchlorid gelöst, mit 34,0 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt und anschliessend unter gutem Rühren und Eiskühlung im
 15 Verlaufe von 30 Minuten mit 62,5 g Peressigsäure (40%) versetzt. Anschliessend wird die Eiskühlung entfernt und die Reaktionslösung durch gelegentliches Kühlen mit Wasser bei 15 °C in einem Temperaturbereich von 25-30 °C gehalten.

Nach 1,5 Stunden kann keine exotherme Reaktion mehr festgestellt werden, und eine gaschromatographische Analyse zeigt den gewünschten Umsatz von über 95% an. Die Reaktionslösung wird nun dreimal
 20 mit Wasser, dreimal mit Natriumsulfit-Lösung (10%) und zweimal mit Kochsalzlösung gewaschen, und die organische Phase mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und anschliessend unter vermindertem Druck eingeeengt.

Die Destillation des so erhaltenen Rohlactones (41,9 g) über eine Destillationskolonne ergibt 35,9 g (78%) olfaktorisch gutes Produkt vom $K_{p,0,65}$ 82-83 °C, bestehend aus über 97% cis-4-Methyl-5-decanolid (I'a) und trans-4-Methyl-5-decanolid (I'b) im Verhältnis von ca. 3:2.

Die im folgenden durch ihre spektralen Daten charakterisierten Isomeren I'a und I'b werden durch Auftrennung des oben beschriebenen Gemisches mit Hilfe der Gaschromatographie erhalten. Das Isomere I'a zeigt auf den üblichen gaschromatographischen Säulen eine etwas längere Retentionszeit als das Isomere I'b.

30 cis-4-Methyl-5-decanolid (I'a):

Infrarot-Spektrum: 1735, 1238, 1200, 1140, 1095, 1069, 1054, 993, 908 cm^{-1} ;

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 0,90 (t, J=7, $-\text{CH}_3$), 0,96 [d, J=7, $\text{H}_3\text{C-C(4)}$], 1,25-1,60 (m, zusammen 6H), 1,62-1,72 (m, 2H), 1,95-2,10 (m, 3H), 2,53 [dxd, J=7, 2H-C(2)], 4,28 [m, H-C(5)] ppm;

Massenspektrum (m/e): (M^+ , 0,2), 128(3), 113(23), 99(3), 95(1), 85(15), 84(39), 69(5), 67,5(5), 57(10), 56(100), 55(24), 43(26), 41(22).

trans-4-Methyl-5-decanolid (I'b):

Infrarot-Spektrum: 1735, 1248, 1200, 1118, 1098, 1080, 1032, 2020 cm^{-1} ;

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 0,90 (t, J=7, $-\text{CH}_3$), 1,00 [d, J=7, $\text{H}_3\text{C-C(4)}$], 1,22-1,64 (m, zusammen 8H), 1,66-1,78 (m, 2H), 1,86-1,94 (m, 1H), 2,42-2,51 [m, $\text{H}_\alpha\text{-C(2)}$], 2,58-2,65 [m, $\text{H}_\beta\text{-C(2)}$], 3,93 [m, H-C(5)] ppm;

40 Massenspektrum (m/e): 184 (M^+ , 0,2), 128(4), 114(10), 113(100), 99(3), 95(2), 85(27), 84(44), 69(8), 67(8), 57(14), 56(100), 55(34), 43(29), 41(26).

Auf analoge Weise werden erhalten:

cis/trans-4-Methyl-5-nonanolid, Geruch: nach Kokos, Sellerie,

cis/trans-4-Methyl-5-undecanolid, Geruch: süss, fruchtig.

II. Formulierungsbeispiele

Beispiel 2

50 Parfümerie-Akkord (Komposition) in Richtung Ylang-Ylang mit einem Gehalt an cis- und trans-4-Methyl-5-decanolid:

| | Gewichtsteile |
|------------------------|---------------|
| Linalool | 150 |
| Benzylacetat | 130 |
| Benzylsalicylat | 100 |
| Cinnamylacetat | 80 |
| Geranylacetat | 80 |
| Benzylbenzoat | 80 |
| Methylbenzoat | 78 |
| Geraniol | 75 |
| Zimtalkohol | 60 |
| Thibetolid | 30 |
| cis-3-Hexenylsalicylat | 30 |
| Hydroxycitronellal | 20 |
| Eugenol | 20 |
| cis-3-Hexenylbenzoat | 20 |
| Methyljasmonat | 10 |
| β -Jonon | 5 |
| cis-3-Hexenol | 1 |
| cis-3-Hexenylacetat | 1 |
| | 970 |

Der Zusatz von 30 Gewichtsteilen des cis-/trans-Gemisches l'a/l'b (3:2) bewirkt eine sehr angenehme Abrundung dieses Parfümerie-Akkordes. Die in Richtung "Ylang-Ylang" gehende Grundnote wird durch den Frangipaniblüten (*Plumeria acutifolia*) und Tuberose erinnernde Aspekte bereichert. Dieses positiven Effekte lassen sich auch nach 24 Stunden noch deutlich feststellen.

Beispiel 3

Kräuterte-Akkord, verwendbare für Aromen wie auch für Parfüm-Kreationen (Kompositionen):

| | Gewichtsteile |
|----------------------|---------------|
| Linalool | 210 |
| Anethol | 120 |
| Phenyläthylalkohol | 120 |
| α -Terpineol | 60 |
| Citronellol | 60 |
| Geranylacetone | 60 |
| cis-3-Hexenylbenzoat | 60 |
| Anisaldehyd | 45 |
| Phenylacetaldehyd | 30 |
| Eugenol | 30 |
| Menthol | 30 |
| Estragol | 15 |
| Verbenon | 15 |
| β -Jonon | 9 |
| Citral | 6 |
| Methyljasmonat | 3 |
| cis-3-Hexenol | 1 |
| Dipropylenglykol | 96 |
| | 970 |

Der Zusatz von 30 Gewichtsteilen des cis-/trans-Gemisches von l'a/l'b (3:2) verleiht diesem Akkord viel Wärme und Natürlichkeit. Eine Note, die mit frisch getrockneten Alpenkräutern assoziiert werden kann, kommt sehr vorteilhaft zur Geltung.

Beispiel 4

Aroma mit "Milch-Charakter":

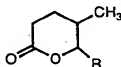
| | a | b |
|--|---------------|------|
| | Gewichtsteile | |
| Acetoin | 25 | 25 |
| Vanillin | 20 | 20 |
| Maltol | 10 | 10 |
| Diacetyl | 10 | 10 |
| Aethylactat | 10 | 10 |
| δ -Decalacton | 10 | 10 |
| Capronsäure | 7 | 7 |
| Aethylbutyrat | 4 | 4 |
| Caprylsäure | 1 | 1 |
| cis- und trans-4-Methyl-5-decanolide (I'a/I'b) | - | 10 |
| Propylenglykol | 903 | 893 |
| | 1000 | 1000 |

Die beiden Aromen a und b werden nach Verdünnen in Zuckersirup-Lösung (20 g Aroma a bzw. b pro 100 l Zuckersirup 10°Bx) vergleichend verkostet.

Aroma b wird von einem Panel von Testpersonen eindeutig vorgezogen, da die gewünschten an Sahne und Kondensmilch erinnernden Noten verstärkt zur Geltung kommen.

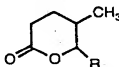
Patentansprüche

1. Riechstoff- und/oder Geschmacksstoffkomposition, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel



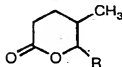
worin R C₂-₈-Alkyl bedeutet.

2. Riechstoff- und/oder Geschmacksstoffkomposition, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel



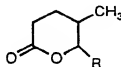
worin R C₂-₈-Alkyl bedeutet, mit der Ausnahme von natürlich vorkommende Verbindungen der Formel I enthaltenden Riechstoff- oder Geschmacksstoffkompositionen.

3. Riechstoff- und/oder Geschmacksstoffkomposition nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an cis- oder trans-5-Methyl-6-pentyl-tetrahydro- α -pyron oder an einem Gemisch der beiden Isomeren.
4. Verbindungen der allgemeinen Formel



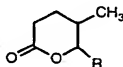
worin R C₃-8-Alkyl bedeutet,
als Riech- und/oder Geschmacksstoffe.

5. Synthetisch hergestellte Verbindungen der allgemeinen Formel



worin R C₃-8-Alkyl bedeutet,
als Riech- und/oder Geschmacksstoffe.

6. 5-Methyl-6-pentyl-tetrahydro- α -pyron.
7. Synthetisch hergestelltes 5-Methyl-6-pentyl-tetrahydro- α -pyron.
8. 5-Methyl-6-pentyl-tetrahydro- α -pyron in Form seines cis-Isomeren.
9. Synthetisch hergestelltes cis-5-Methyl-6-pentyl-tetrahydro- α -pyron.
10. 5-Methyl-6-pentyl-tetrahydro- α -pyron in Form seines trans-Isomeren.
11. Synthetisch hergestelltes trans-5-Methyl-6-pentyl-tetrahydro- α -pyron.
12. Verfahren zur Herstellung von 5-Methyl-6-pentyl-tetrahydro- α -pyron, dadurch gekennzeichnet, dass man 3-Methyl-2-pentyl-cyclopentan-1-on einer Bayer-Villiger-Oxidation unterwirft.
13. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel

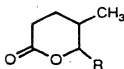


worin R C₃-8-Alkyl bedeutet,
als Riech- und/oder Geschmacksstoffe.

14. Verwendung von cis-5-Methyl-6-pentyl-tetrahydro- α -pyron, von trans-5-Methyl-6-pentyl-tetrahydro- α -pyron oder eines cis-/trans-Isomerengemisches von 5-Methyl-6-pentyl-tetrahydro- α -pyron als Riech- und/oder Geschmacksstoff.

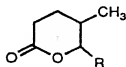
Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES

1. Riechstoff- und/oder Geschmacksstoffkomposition, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel



worin R C₃-*s*-Alkyl bedeutet.

2. Riechstoff- und/oder Geschmacksstoffkomposition, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer oder mehreren Verbindungen der allgemeinen Formel

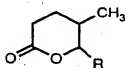


worin R C₃-*s*-Alkyl bedeutet,
mit der Ausnahme von natürlich vorkommende Verbindungen der Formel I enthaltenden Riechstoff- oder Geschmacksstoffkompositionen.

3. Riechstoff- und/oder Geschmacksstoffkomposition nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an *cis*- oder *trans*-5-Methyl-6-pentyl-tetrahydro- α -pyron oder an einem Gemisch der beiden Isomeren.

4. Verfahren zur Herstellung von 5-Methyl-6-pentyl-tetrahydro- α -pyron, dadurch gekennzeichnet, dass man 3-Methyl-2-pentyl-cyclopentan-1-on einer Bayer-Villiger-Oxidation unterwirft.

5. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel



worin R C₃-*s*-Alkyl bedeutet,
als Riech- und/oder Geschmacksstoffe.

6. Verwendung von *cis*-5-Methyl-6-pentyl-tetrahydro- α -pyron, von *trans*-5-Methyl-6-pentyl-tetrahydro- α -pyron oder eines *cis*-/*trans*-Isomerengemisches von 5-Methyl-6-pentyl-tetrahydro- α -pyron als Riech- und/oder Geschmacksstoff.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 7551

Seite 1

Seite 1

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5) |
|---|---|---|--|
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 9, no. 12 (C-281)(1835) 16. Mai 1985 & JP-A-60 004 179 (NIPPON ZEON) 10. Januar 1985 " Zusammenfassung " | 1, 4, 12, 13 | C11B9/00 A23L1/226 C07D309/30 |
| A | TETRAHEDRON LETTERS, Bd. 24, Nr. 18, Mai 1983, Oxford, GB, Seiten 1893 - 1896; J. R. ROCCA ET AL.: 'Synthesis and stereochemistry of tetrahydro-3,5-dimethyl-6-(1-methylbutyl)2H-pyran-2-one, a component of the queen recognition pheromone of <i>Solenopsis invicta</i> ' " Verbindungen X-A, X-B " | 4, 12 | |
| A | JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Bd. 54, Nr. 16, 4. August 1989, Washington, DC, US, Seiten 3988 - 3992; F. KAZMIERCZAK ET AL.: 'Synthesis of the branched nine-carbon unit of the type A streptogramins and other antibiotics' " Schema I, Verbindung 8 " | 4, 12 | RECHERCHTE SACHGEBIET (Int. Cl.5) |
| A | JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, PERKIN TRANSACTIONS 1, Nr. 4, April 1991, Letchworth, GB, Seiten 667 - 692; S. V. LEY ET AL.: 'Total synthesis of the anthelmintic macrolide avermectin B1a' " Verbindung 34 " | 4 | C11B A23L C07D |
| A | TETRAHEDRON LETTERS, Bd. 32, Nr. 34, 1. April 1991, Oxford, GB, Seiten 1719 - 1722; J. SHERKENBECK ET AL.: 'Synthesis and structure-activity relationships of some mibemycin E analogues' " Verbindung 5b " | 4 | |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenbericht DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 01 JULI 1992 | |
| | | | Prüfer ENGLISH R. F. |

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtchriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur

T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument
A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überlappendes Dokument

EP FORM 100 (01/92) (PWI)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 7551

Seite 2

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|--|--|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5) |
| A | <p>JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 105, Nr. 23, 16. November 1983, Washington, DC, US, Seiten 6882 - 6889; D.B. COLLUM ET AL.: 'Mercury(II)-mediated opening of cyclopropanes. Effects of proximate internal nucleophiles on stereo- and regioselectivity' " Verbindungen 12b, 14b "</p> | 4 | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. CL.5) |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenamt DEN HAAG | | Abschließdatum der Recherche 01 JULI 1992 | Früher ENGLISH R. F. |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtchriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überstrichenendes Dokument | |

EPF FORM 1300 JULI (PWO)